

(51) Int. Cl. C 08 g	(52) Japanese classification 26(1)A 3 26(5)D 112 26(5)H 111	Japanese Patent Office (10)Patent Official Gazette	(11)Patent publication: 1972-18656 (44)Publication: May 29, 1972 No. of invention: 1
-------------------------	---	---	---

(54) A method for producing terminal block polymers

(21) Patent application: 1968-38169

(22) Date of patent application: June 4, 1968

(Published at the 17th Annual Convention of the Polymer Society held at
Kojimachi Hall on May 21, 1968)

(72) Inventors: Shitomi Katayama

7-29, Tegatasumiyoshi-cho, Akita-shi, Akita

Shuichi Horikawa

5-60, Chiakikitanomaru, Akita-shi, Akita

(71) Applicant: Denki Onkyo Co., Ltd.

3-26-11, Nishirokugo, Ota-ku, Tokyo

Agent: Seijiro Matsuda, Patent Attorney

Brief Explanation of Drawing:

The drawing is a comparative table showing the properties of the copolymers produced by the method of the present invention.

Detailed Explanation of Invention:

It has been said that the synthetic high-molecular polymers that are used for fibers, rubber, plastics, film, adhesives, paints, etc. generally have the disadvantages of high static chargeability and low dyeability.

As the means currently used to improve these disadvantages, there are graft polymerization, blending, blend spinning, among other methods. However, graft polymers have the disadvantages of a lower melting point or crystallinity than that of the original homopolymer in many cases. Blends show inadequate mutual compatibility of the component polymers and consequently have the disadvantages of the occurrence of phase separation the extraction and separation of the components due to their contact with water, oil and other ambience, which cause a deterioration in quality with time. Moreover, blend spinning has the disadvantage of being unusable for any purpose other than fibers.

The present invention relates to a method for producing terminal block copolymers with polyester or polyether or both of these bonded to the end of the molecular chain of a polymer having an ethylene-like unsaturated bond at the end. The present invention is intended to provide copolymers that will remove all of those disadvantages.

Given below is a detailed description of the method of the present invention. The

method of the present invention comprises the first step in which a polymer having one halogen on one end or both ends of a polymer molecular chain by adding a telogen that is capable of dissociating halogen radicals to the polymer system of a radically polymerizable monomer which has an ethylene-like unsaturated bond at the end, the second step in which the polymer obtained in the aforementioned first step is ammonolyzed to turn it into a polymer having the primary, secondary or tertiary amino group, and the third step in which the polymer obtained in the aforesaid second step which has an amino group is addition-polymerized with at least one of the three materials, that is, β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide to cause that such polymer to be bonded to the polymer having an ethylene-like unsaturated bond at the end at the part of the amino group. The purpose of this method is to produce the terminal block polyester copolymer or terminal block polyether copolymer or terminal block polyester/ether copolymer to which at least one of the aforesaid three materials is bonded.

Generally, the aforementioned polymer having an ethylene-like unsaturated bond at the end has only to be a polymer that is obtained from a monomer to one end or both ends of the molecular chain of which one halogen can be added. Examples of such monomer include radically-polymerizable monomers such as styrene, acrylonitrile, butadiene, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethylene, propylene, vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyltoluene, acrylamide and ethylene tetrafluoride.

Furthermore, the aforesaid polyester and polyether parts are the parts at which β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide are turned into poly- β -lactone, poly- ϵ -caprolactone and polyethylene oxide, respectively, through ring-opening polymerization.

Given below next is a description of each step of the method of the present invention. First, as for the first step, the purpose of the first step is to cause the polymer having an ethylene-like unsaturated bond at the end to have one halogen at its end. This halogen is preferably chlorine or bromine.

The addition of halogen can be accomplished easily by adding to the polymer system telogen as a chain transfer agent that is used in well-known telomerization.

Since the aforesaid telogen has only to be able to dissociate halogen radicals, it may be selected from among firstly haloalkanes such as CCl_4 , CBr_4 , Cl_3CCCl_3 , CCl_2Br_2 , CF_2Br_2 , CF_3I and CHI_3 , secondly haloalkanes such as $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ and $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, thirdly acylhalides such as CH_3COCl , COCl_2 and ClCH_2COCl and halogenated alcohols such as $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ and $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, fourthly halogenated ethers such as $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$, ClCH_2 and OCH_2Cl , fifthly sulphonylhalides such as $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ and $\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$, and sixthly halogenated aldehydes such as $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, for example.

These halogens have only to be used in a state of being dissolved in a single solvent or a common polymerization solvent in the polymerization of the monomer, with the intended degree of crystallization taken into consideration. For example, in the case of obtaining a polymer of high crystallinity, polymerization may be carried out

by using a telogen having a small chain transfer constant and mixing and dissolving a proper amount of such telogen in a non-telogen solvent; and in the case of obtaining a polymer of low crystallinity, polymerization may be carried out by using a telogen having a large chain transfer constant.

The chain transfer constant becomes larger in the order of $I > Br > Cl$.

As stated above, the first step is a step in which a telogen containing halogen is added to a common radical polymer system so that a polymer having at least one halogen at the end of the molecular chain is obtained.

Next as to the second step, this step is a step in which the halogen of the polymer having an ethylene-like unsaturated bond at the aforesaid end is transformed into an amino group. As the means for effecting such transformation, there are two types available.

The first means is a method in which the polymer containing a halogen at the end is heated in sealed condition to approximately $100^{\circ}C$ in an ammonia or ethanol solution. The second means is a method in which the polymer containing a halogen at the end is caused to react with liquid ammonia in sealed condition.

With either of the two means, it is preferable that an excess amount of ammonia be added and the reaction be carried out with shaking or agitation.

As reaction time becomes longer, amination progresses. However, a reaction time of 20 to 50 hours is enough.

Out of the aforesaid two means, the first means may cause a deterioration in the quality of the polymer due to high reaction temperature and tends to cause decomposition reaction with halogenated secondary and tertiary alkyl. For this reason, the second means is preferable from a practical standpoint.

Specifically, the second means has an advantage over the first means because the second means not only can be carried out at low temperature but also hardly causes a heat deterioration in the polymer.

When this means is adopted, reaction temperature be set preferably at -40 to $100^{\circ}C$, most preferably 0 to $60^{\circ}C$.

Reaction time is considerably short. For example, reaction is completed within 15 minutes at $0^{\circ}C$ in some cases.

The rate of ammonolysis becomes higher in the order of $I > Br > Cl$, depending on the halogen at the end of the polymer.

The terminally aminated polymer thus obtain contains the primary, secondary and tertiary amino groups as shown in the following general formulas, wherein "P" represents the molecular chain of the polymer:





When an excess amount of ammonia is used, the aforesaid (1) tends to be formed. Consequently, if the properties of the polymer are to be retained as far as possible, it is preferable that a large amount of (1) be caused to be contained in the polymer having the amino group at the end.

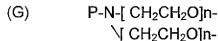
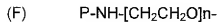
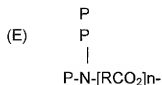
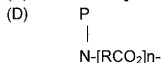
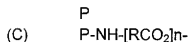
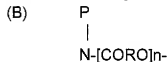
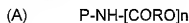
Next, as for the third step, this step is a one in which at least one of the three materials, that is, β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide, is added to the polymer obtained in the second step which have the amino group.

Further, what has to be kept in mind with respect to this step is that β -lactone and ϵ -caprolactone can show addition polymerization with any of the aforesaid polymers (1), (2) and (3) but ethylene oxide does not show addition polymerization with the polymer (3).

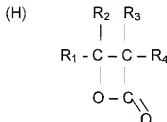
The main structure of the copolymer that can be obtained in the third step is as shown in the general formulas below.

However, in the third step, a complex reaction may occur, and therefore the structure is not always limited to the formulas below.

In these formulas, "R" represents the portions of β -lactone and ϵ -caprolactone from which the ester bonds.



Further, β -lactone generally has the structure as shown by the following formula:



Where R_1 , R_2 and R_3 are hydrogen, the alkyl group, the aryl group, the aralkyl group or the polymethylene group having a carbon ring formed through mutual bonding. Examples of these include β -propylactone, β -butyrolactone, β -isovalerolactone, β -caprolactone, β -isocaprolactone, β -methyl- β -valerolactone, α , α -dipropylpropionolactone, α , α -dibutylpropionolactone, α , α -diethylpropionolactone, α -phenylpropionolactone, α -phenyl- α -ethyl- β -propionolactone, α -methyl- β -ethyl- β -propionolactone, and α -bis-(chloromethyl)propionolactone.

At least one of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 needs to be hydrogen. Generally, polymerizability becomes higher as the number of hydrogen as a substituting group increases, and β -propylactone and β -butyrolactone are the most preferable.

In order to cause β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide to be addition-polymerized to the polymer having the amino group, the polymer has only to be added to single β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide or caused to react with them in an appropriate solvent.

This solvent has to dissolve β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide but does not always have to dissolve the polymer.

Further, it goes without saying that it is necessary that the solvent should not react or should be difficult to react with β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide.

Examples of such solvent include chloroform, carbon tetrachloride, ether, tetrahydrofuran, acetonitrile, aliphatic and aromatic liquid-state hydrocarbon, water, alcohol, N-methylpyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetoamide, and dimethylsulfoxide.

Out of these, water and alcohol are not a good solvent because they show some reactivity with β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide though the reactivity is not so high as with amine.

Dimethylformamide, dimethylacetoamide, and dimethylsulfoxide may form a polymer of their own when they react with β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide or they are of low purity.

However, these solvents help increase the rate of addition in many cases.

Reaction temperature is approximately not higher than 160°C and has only to be not higher than the melting point of β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide or the melting point of the solutions of these solvents. In the cases of β -lactone and ϵ -caprolactone, reaction temperature is preferably -20 to 80°C ; and in the case of ethylene oxide, reaction temperature is preferably 0 to 120°C .

Most preferably, in the cases of β -lactone and ϵ -caprolactone, reaction

temperature is 0 to 60°C; and in the case of ethylene oxide, reaction temperature is 50 to 100°C.

Reaction may be carried out in the air at temperature not higher than the temperature at which the polymer is not subjected oxidation, such as 50°C for example. However, reaction should be carried out preferably in inactive gases, such as helium, neon and argon.

Reaction in an atmosphere containing moisture or carbon dioxide must be avoided.

As for reaction time, reaction reaches equilibrium practically even at low temperature in a reaction time of 200 hours or so. However, normally a reaction time of not more than 50 hours is enough in many cases.

There is no problem if the reaction system is uniform. However, if the polymer to which addition is made is in a solid state, it is desirable that the polymer is in a condition of having as large an area as possible, such as a condition of fine particles and fibers.

Agitation is not always required.

The copolymer obtained is a uniform solution, it has only to be separated through reprecipitation if it is a uniform solution. If the copolymer is a solid, it may be taken out without dissolving it by using a method in which it is washed in the solvent for dissolving β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide.

The properties of the copolymer obtained by the method of the present invention are as follows:

1. The copolymer shows practically no phenomenon of a fall in the melting point. On the contrary, the melting point may rise. Even if it falls, the amount of the fall is small.
2. There is practically no decline in crystallinity. On the contrary, crystallinity tends to rise.
3. The copolymer has no double melting point.
4. The electric resistivity value and static chargeability decline.
5. There is no extraction separation or phase separation.
6. It is possible to improve dyeability.
7. Phase transition may take place at a certain ratio between the two copolymerization components in some cases. As a result, the melting point or crystallinity will change from a value close to that of the homopolymer of one of the components discontinuously to a value of that of the homopolymer of the other component.

Next given is a description of Examples.

Example 1:

0.2 mol of styrene and 60 ml of carbon tetrachloride were allowed to stand for 48 hours at 130°C in a sealed condition in a nitrogen atmosphere to be polymerized, using 0.1 g of α, α' -azobisisobutyronitrile as an initiator.

After completion of the reaction, this solution was added to 600 ml of methanol in a high-velocity-revolution mixer so that reprecipitation would occur. After it was washed with methanol several times, it was dried under vacuum, and as a result a polymer in a white powder state was obtained.

The polymerization yield of this polymer was 40.6%. As for the properties of the polymer, its intrinsic viscosity was 0.0454, its molecular weight was 2580, and its melting point was 89.5 to 94.5°C.

Next, 5 g of this polymer were weighed into an open glass container, this container was placed in an autoclave, and an excess amount of ammonia was added to it at 20°C.

The pressure at 20°C was 8 to 10 kg/cm². This was caused to react for 20 hours at 30 to 40°C with agitation.

After completion of the reaction, the unreacted liquid ammonia was removed by evaporation. The reaction product was washed with methanol several times and dissolved in approx. 50 ml of benzene, reprecipitated in 500 ml of methanol, filtrated while it was washed with methanol, and dried under vacuum. As a result, a polymer in a white powder state was obtained.

This polymer had an intrinsic viscosity of 0.0442, a molecular weight of 2460, and a melting point of 86 to 92°C.

Next, 2 g of this polymer together with 30 ml of β -propiolactone were encapsulated into a glass ampule purged with nitrogen and allowed to stand for 20 hours at 50°C to be polymerized.

After completion of the reaction, chloroform was added to the ampule so that the solution became homogenous. This solution was added to benzene whose amount was 10 times that of the solution.

Practically no impurity was observed in the solution. However, this was filtrated, and the filtrate was concentrated to approx. 80 ml at 30 to 50°C under vacuum and added to methanol whose amount was 10 times that of the concentrate in a high-velocity-revolution mixer so that reprecipitation would occur.

The precipitate was filtrated while it was washed with methanol and dried under vacuum. As a result, a copolymer powder was obtained.

The copolymer showed a mol percent of 36.9% for the β -propiolactone portion, an intrinsic viscosity of 0.0439 and a melting point of 88 to 94°C.

The copolymer did not show any significant fall in the melting point, had no phase separation, contained no homopolymer of β -propiolactone, but exhibited an improvement in static chargeability.

Example 2:

Styrene and carbon tetrachloride in a composition as shown in the Table were sealed in a nitrogen atmosphere and allowed to stand for 48 hours at 130°C to be polymerized.

A chloroform solution of this polymer was added methanol whose amount was 10 times that of the solution in a high-velocity-revolution mixer so that precipitation would occur. The precipitate was filtrated while it was washed with methanol and dried under vacuum. As a result, a polymer in a white powder state was obtained.

5 g of this polymer were weighed into an open glass container, this container was placed in an autoclave, and an excess amount of ammonia was added to it in such manner that the pressure would be 8 to 10 kg/cm² at 20°C.

This was caused to react for 20 or 48 hours at 15 to 42°C as shown in the Table with agitation or without agitation.

After completion of the reaction, the unreacted liquid ammonia was removed by evaporation, and the polymer was washed with methanol several times.

This was dissolved in 50 ml of benzene and passed a glass filter. The filtrate was then added 500 ml of methanol in a high-velocity-revolution mixer so that precipitation would occur. There was little or no matter undissolved in benzene.

The reprecipitate was washed with methanol, filtrated and dried under vacuum. As a result, a polymer powder was obtained.

2 g of this polymer together with 30 ml of β -propiolactone were encapsulated into a glass ampule in a nitrogen atmosphere and allowed to stand for 20 hours at 50°C to be polymerized.

After completion of the reaction, the ampule was opened, and chloroform was added to the ampule so that the solution became homogenous. This solution was added to benzene whose amount was 10 times that of the solution.

Practically no impurity was observed in the solution. However, this was filtrated with a glass filter, and the filtrate was concentrated to approx. 80 ml at 30 to 50°C under vacuum.

This was added to 800 ml of methanol in a high-velocity-revolution mixer so that reprecipitation would occur.

The precipitate was washed with methanol several times, filtrated and dried under vacuum. As a result, a copolymer in a powder state was obtained.

It was found that in these reactions agitation particularly in ammolysis was required very much.

As for the copolymer thus obtained, an IR absorption spectrum was observed in the adjacent poly- β -propiolactone section, and a crystalline diffraction peak was observed in the poly- β -propiolactone section in the X-ray powder diffraction pattern.

Therefore, as the β -propiolactone addition rate increases, the crystallinity of the polymer rises. However, the static chargeability of the copolymer declines significantly.

The copolymer shows a rather higher melting point than that of polystyrene within the range of β -propiolactone addition rate not exceeding approx. 32 mol%.

Any of the copolymers does not exhibit any phase separation or any double melting point.

Example 3:

10.6 g of acrylonitrile, 0.1 g of α, α' -azobisisobutyronitrile, 30 ml of carbon tetrachloride, 30 ml of dimethylsulfoxide and 6.64 g of carbon tetrabromide were sealed in a nitrogen atmosphere and allowed to stand for 50 hours at 50°C to be polymerized.

After completion of the reaction, a dispersion of the polymer was added to 600 ml of ethanol in a high-velocity-revolution mixer, and a precipitate of the polymer was obtained.

This was washed with ethanol, filtrated and dried under vacuum. 3 g of this

polymer powder were put in an autoclave, and an excess amount of liquid ammonia was added. After that, the autoclave was purged with nitrogen, and the contents were caused to react with agitation for 40 hours at 15 to 30°C.

After completion of the reaction, ammonia was removed by evaporation, and the polymer was washed with ethanol, filtrated and dried under vacuum.

2 g of this polymer together with 40 ml of ϵ -caprolactone were encapsulated into a glass ampule in a nitrogen atmosphere and allowed to stand for 10 hours at 50°C to be polymerized.

After completion of the reaction, 40 ml of dimethylsulfoxide were added to the ampule, and this solution was added to chloroform in a high-velocity-revolution mixer. As a result, a precipitate of the copolymer was obtained.

After the precipitate was washed with chloroform, it was filtrated and dried under vacuum. in a high-velocity-revolution mixer. The copolymer thus obtained showed an infrared absorption spectrum in the vicinity of 1740 cm^{-1} , testifying that it is a copolymer.

The volume resistivity of this copolymer was approx. $10^8\ \Omega/\text{cm}$, indicating that it has conspicuous antistatic properties compared with polyacrylonitrile.

The copolymer did not melt.

Example 4:

10 g of methylmethacrylate together with 0.3 g of polymethylmethacrylate, 0.001 g of methacrylate, 0.01 g of α, α^1 -azobisisobutyronitrile and 10 ml of carbon tetrachloride were allowed to stand for 80 hours at 50°C in a nitrogen atmosphere to be polymerized.

100 ml of dimethylsulfoxide were added to this polymer and added to 1 liter of water in a high-velocity-revolution mixer. As a result, a precipitate was obtained.

This was washed with water adequately, filtrated and dried under vacuum.

2 g of this polymer powder were weighed into an autoclave, and an excess amount of liquid ammonia was added. After that, the contents were caused to react with agitation for 20 hours at 40 to 50°C.

After completion of the reaction, ammonia was removed by evaporation, and the polymer was washed with water, filtrated and dried under vacuum.

20 ml of β -butyrolactone were added to 1.5 g of this polymer and allowed to stand for 30 hours at 40°C in a glass ampule purged with nitrogen to be polymerized.

After completion of the reaction, the contents of the ampule were added to the water in a high-velocity-revolution mixer. As a result, a precipitate was obtained.

After the precipitate was washed with water, it was filtrated and dried under vacuum.

The copolymer showed a β -butyrolactone unit of 30.2%, a melting point of 130°C and volume resistivity of approx. $10^{12}\ \Omega/\text{cm}$.

The copolymer showed no phase separation or double melting point.

Example 5:

2 g of the ammonolyzed polymer of Example 2-7 shown in the Table were weighed into an autoclave. An excess amount of ethylene oxide was added to this and caused

to react with agitation for 20 hours at 80°C.

After completion of the reaction, unreacted ethylene oxide was removed by evaporation, and the copolymer was dissolved in 20 ml of chloroform. This was added to 200 ml of methanol in a high-velocity-revolution mixer. As a result, a precipitate was obtained.

The precipitate was washed with methanol, filtrated and dried under vacuum. This copolymer showed an infrared absorption spectrum of the ethylene oxide polymer unit adjacent to 1050 cm^{-1} , testifying that it is a copolymer.

This copolymer showed a melting point of 91 to 100°C and a volume resistivity of approx. $1 \times 10^8\ \Omega/\text{cm}$, indicating satisfactory dyeability.

What we claim:

1. A method for producing terminal block copolymers which comprises the first step in which a polymer having one halogen on one end or both ends of a polymer molecular chain by adding a telogen that is capable of dissociating halogen radicals to the polymer system of a radically polymerizable monomer which has an ethylene-like unsaturated bond at the end, the second step in which the polymer obtained in the aforementioned first step is ammonolyzed to turn it into a polymer having the primary, secondary or tertiary amino group, and the third step in which the polymer obtained in the aforesaid second step which has an amino group is addition-polymerized with at least one of the three materials, that is, β -lactone, ϵ -caprolactone and ethylene oxide to cause that such polymer to be bonded to the polymer having ethylene-like unsaturated bonds at the end at the part of the amino group.

Table

Ex. No.	Telomerization					Ammunolysis					Terminal block reaction					
	Styrene	Carbon tetra-chloride	Yield (%)	$[\eta]$	Melting point (°C)	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hrs)	Agitation	$[\eta]$	Melting point (°C)	$[\eta]$	Melting point (°C)	β PL unit (mol%)	m.p.c./m.p.a.	β crystalline part relative ratio (%)	PL IR absorp—tion unit Dco/Dch
2-1	0.200	60	42.0	0.0558	84.5—88.0	40-42	20	No	-	92.5—100.5	-	-	0	-	0	0
2-2	0.262	120	19.6	0.0510	87.5—96.0	40-42	20	Yes	-	-	-	91—97	33.2	0.980	2.25	1.11
2-3	0.522	90	42.3	0.0570	88.0—106	15-20	48	Yes	0.063	97.5—104.0	0.0763	100.5—115	30.6	1.06	4.45	2.37
2-4	0.522	90	42.3	0.0570	88.0—106	15-20	20	No	-	-	-	-	0	-	0	0
2-5	0.783	60	58.5	0.0309	95.0—102	15-20	20	Yes	0.0678	101.5—107.5	0.0945	107—115	18.8	1.03	1.30	0.385
2-6	0.783	60	58.5	0.0309	95.0—102	15-20	20	No	-	-	-	-	0	-	0	0
2-7	1.15	30	63.4	0.131	102—109	40-42	20	Yes	0.0880	107-114	0.0495	81-91	37.1	0.798	5.15	3.652

1

⑱ 末端ブロック共重合体の製造方法

⑲ 特 願 昭 43-38169

⑳ 出 願 昭 43(1968)6月4日

(特許法第30条第1項適用 昭和43年5月21日神戸会館において開催された社団法人高分子学会第17回年次大会において発表)

㉑ 発 明 者 片山忠富

秋田市手形住吉町7の29

同 堀川秀一

秋田市千秋北の丸5の60

㉒ 出 願 人 電気音響株式会社

東京都大田区西六郷3の26の11

代 理 人 弁理士 松田誠次郎

図面の簡単な説明

図面は本発明方法で製造された共重合体の性質を示す比較図表である。

発明の詳細な説明

従来繊維、ゴム、プラスチック、フィルム、接着剤、塗料等に使用されている合成高分子重合体は、一般に帯電性が大きい事と染色性が悪い事が欠点とされている。

而してこれら欠点の改良のため現在採られている手段としては、グラフト重合、ブレンド、混合紡糸等があるが、グラフト重合体はもとの単独重合体に比して融点や結晶化度が低下する事が多いと言う欠点があり、又ブレンド体は互のブレンド成分としての重合体同志の相溶性が充分でない事が多いから、相分離を起したり、水、油等の雰囲気中に接して互の成分が抽出分離せしめられ以て品質が経時劣化する欠点があり、且つ又混合紡糸は繊維以外に使用出来ない不便があつた。

本発明は、末端にエチレン的な不飽和結合を有する重合体の分子鎖末端にポリエステル又はポリエーテル若しくはこの双方を接合した末端ブロック共重合体の製造法に関するもので、これより上

2

述欠点を一掃し得る共重合体を提保せんとするものである。

以下に本発明方法を詳述すると、本発明方法はハロゲンラジカルを解離し得るチローゲンを、末端にエチレン的な不飽和結合を有するラジカル重合性の単量体の重合系に加えて、重合体分子鎖の一端又は両端に各一個のハロゲンを有する重合体を合成する第一段階と、上記第一段階において得られた重合体を加安分解して第1級、第2級、又は第3級アミノ基を有する重合体とする第二段階と、上記第二段階で得られたアミノ基を有する重合体にβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、及酸化エチレンの三種中少くとも一種を附加重合させ以てアミノ基の部分においてこれらの重合体に末端にエチレン的な不飽和結合を有する重合体に接合せしめる第三段階とからなる事を特徴とするもので、これにより上記三種の物質の少くとも一種を接合した末端ブロックポリエステル共重合体又は末端ブロックポリエーテル共重合体若しくは末端ブロックポリエステル、エーテル共重合体を製造せんとするものである。

上記の処において末端にエチレン的な不飽和結合を有する重合体は、一般にその重合体の分子鎖の一端又は両端に1個のハロゲンを附加出来る単量体から得られる重合体であれば良く、例えばスチレン、アクリロニトリル、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルトルコン、アクリルアミド、四フッ化エチレン等

30のラジカル重合性の単量体がある。又上記ポリエステル、ポリエーテル部分はβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、酸化エチレンが開環重合して、それぞれポリβ-ラクトン、ポリε-カプロラクトン、ポリ酸化エチレンとなるものである。

続いて本発明方法の各段階について説明する。先ず第一段階について言えば、この段階において

3

は末端にエチレン的な不飽和結合を有する重合体の末端に1個のハロゲンを有せしめるものであるが、このハロゲンは塩素又は臭素が望ましい。

ハロゲンを附加するには周知のチロメリゼイションにおいて用いられる連鎖移動剤としてのチロゲンを重合系に加える事により容易に実施し得る。

而して上記チロゲンはハロゲンラジカルを解離するものであれば良いから、例えば第1として CCl_4 , CBr_4 , Cl_3COCl , Cl_2Br_2 , CF_2Br_2 , CF_3I , CHI_3 等のハロアルカン類、第2として $\text{Cl}_2\text{O}=\text{COCl}_2$, $\text{OHCl}=\text{COCl}_2$ 等のハロアルケン類、第3として H_3COCl , COCl_2 , ClCH_2COCl 等のアシルハライド類、 $\text{Cl}_3\text{COCH}_2\text{OH}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等のハロゲン化アルコール類、第4として ClCH_2OOH , $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ 等のハロゲン化エーテル類、第5として $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$ 等のスルホニルハライド類、第6として Cl_3CHO , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 等のハロゲン化アルデヒド類等から選出すれば良い。

そしてこれらのチロゲンは単量体の重合に際して、求めるべき重合度を考慮の上単独溶媒又は通常の重合用溶媒の中に混合溶解して用いねば良く、例えば重合度の高い重合体を得る場合には連鎖移動定数の小さいチロゲンをを用いて非チロゲンである溶媒に適量混合して重合を行えば良い又重合度の低い重合体を得る場合には連鎖移動定数の大きいチロゲンをを用いねば良い。

尚連鎖移動定数の大きさはおよそ $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ の順である。

以上の如くして通常のラジカル重合系にハロゲンを含むチロゲンを加え、以つて分子鎖末端の少くとも1端に1個のハロゲンを有する重合体を得るのが第一段階である。

次に第二段階について述べると、この段階は上記末端にエチレン的な不飽和結合を有する重合体を有する重合体のハロゲンをアミノ基に変えるものであるが、交換手段としては2種類ある。

第1手段は末端にハロゲンを含む重合体をアンモニア、エタノール溶液中で10℃前後に封管加熱するものであり、第2手段は末端にハロゲンを含む重合体を封管中液体アンモニアと作用させるものである。

いずれの手段においてもアンモニアは過剰に加

4

える事が望ましく又反応は振盪或は攪拌しつつ行うのが望ましい。

而して反応時間は長い程アミノ化が進むが20~50時間もあれば充分である。

上記手段中第1の手段は反応温度が高くても重合体の品質を劣化させる場合があることとハロゲン化第2及第3アルキルでは分解反応を起しやすいので、実用上は第2の手段が望ましい。

即ち第2手段においては反応温度は低くてもよく重合体の熱劣化を起すことがほとんどない利点がある。

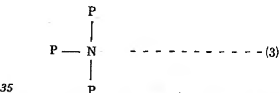
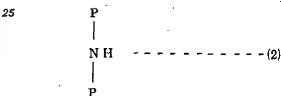
この手段を採る時は、反応温度を-40~100℃にするのが望ましく、その中0~60℃が最も望ましい。

反応時間は相当に速く、例えば0℃で15分以内に反応が完了するものもある。

加分解の速度は重合体末端のハロゲンにより異なり、 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ の順である。

こうして得られた末端アミノ化重合体は第1、第2、第3アミノ基を下記一般式に示すように含んでいる。

ここでPは重合体の分子鎖である。



而してアンモニアを過剰に用いると上記の(1)が生成しやすいので、重合体の性質を可及的に保存したい時には末端にアミノ基を含む重合体(1)を多く含有せしめる事が望ましい。

続いて第3段階について述べると、この段階は上記第2段階において得られたアミノ基を有する重合体にβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、酸化エチレンの三種中少くとも一種を付加せしめるものである。

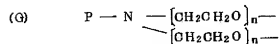
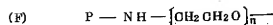
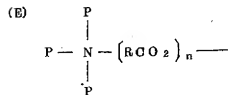
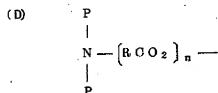
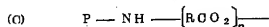
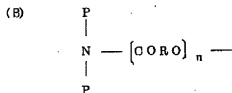
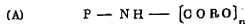
5

而して、この段階において注意すべき事はβ-ラクトンとε-カプロラクトンとは上記重合体(1)、(2)(3)のいずれにも付加重合反応をすることが可能であるが、酸化エチレンは重合体(3)に付加重合しない事である。

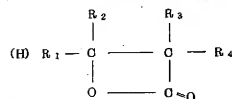
第3段階において得られる共重合体の主な構造は下記一般式の如くなるものである。

但し第3段階においては複雑な反応を起す事もあるから、この構造式に限られるものではない。

ここでRはβ-ラクトン、ε-カプロラクトンからエステル結合部を除いた部分である。



尚β-ラクトンは一般に次式の構造を所有する。



6

ここで、R₁、R₂、R₃は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基や相互に連結して両方で炭素環を形成しているポリメチレン基であり、例えばβ-プロピオラクトン、β-ピロラクトン、β-イソバレロラクトン、β-カプロラクトン、β-イソカプロラクトン、β-メチル-β-バレロラクトン、α、α-ジプロピルプロピオラクトン、α、α-ジブチルプロピオラクトン、α、α-ジエチルプロピオラクトン、α-フェニルプロピオラクトン、α-フェニル-β-エチル-β-プロピオラクトン、α-メチル-β-エチル-β-プロピオラクトン、α-ビス(クロルメチル)プロピオラクトンなどがある。

而してR₁、R₂、R₃、R₄のうちいずれか1つは水素であることが必要であり、およそ重合性は置換基としての水素の数が多いほどよく、β-プロピオラクトン、β-ピロラクトンなどが最も好ましい。

β-ラクトン、ε-カプロラクトン及び酸化エチレンを、アミノ基を有する重合体へ付加重合させるには、重合体を単独なβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、酸化エチレンへ加えるか、又は適当な溶媒中で反応させるかすべし。

この溶媒はβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、酸化エチレンを溶解する必要があるが、重合体を溶解する事は必ずしも必要としない。

又溶媒はβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、或は酸化エチレンと反応しないか或は又反応しにくいものである必要がある事勿論である。

この様な溶媒としては、例えばクロロホルム、四塩化炭素、エーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、脂肪族および芳香族液体炭化水素、水、アルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどがある。

このうち水、アルコールなどはβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、酸化エチレンとアミンに対する程ではないが、若干の反応性があるのであまり良い溶媒ではない。

ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどではβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、酸化エチレンおよびこれらの溶媒の純度が良くない場合、それぞれの単独重合体を生成することがある。

しかし、これらの溶液は、付加速度を増加するとが多い。

反応時間はおよそ 160 以下で、 β -ラクトン ϵ -カプロラクトン、酸化エチレンの融点またはこれらの溶液の融点以上であればよいが、 β -ラクトンと ϵ -カプロラクトンにあつては $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、酸化エチレンでは $0 \sim 120^\circ\text{C}$ が好ましい。

更に最も好ましい温度は β -ラクトンと ϵ -カプロラクトンでは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 、酸化エチレンでは $50 \sim 100^\circ\text{C}$ である。

反応は酸化を受けない程度の温度以下、たとえば 50°C 以下では空気中で行なつてもよいが、不活性ガス、たとえば窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの中で行うのが望ましい。

水分や炭酸ガスを含む雰囲気中での反応はさけなければならない。

反応時間はおよそ 200 時間もあるが低温度でもほとんど平衡に還するが、通常 50 時間以内で充分であることが多い。

反応系が均一であれば問題はないが、付加されるべき重合体が固形であるときは、できるだけその表面積の大きい状態、たとえば微粒子状、糸状などが望まれる。

攪拌は必ずしも必要ではない。

得られた共重合体は、それが均一溶液であれば再沈殿などによつて分離すればよく、固形ならば共重合体を溶解せず溶媒および未反応の β -ラクトン、 ϵ -カプロラクトンあるいは酸化エチレンを溶解する溶媒で洗浄するなどの方法でとりだせばよい。

本発明方法によつて得られた共重合体の性質は下記の通りである。

- 1 融点の低下現象が殆どなく、寧ろ上昇する事があり、又低下の場合も低下度が少い。
- 2 結晶化度の低下が殆どなく、寧ろ上昇する傾向もある。
- 3 二重融点を示さない。
- 4 固有電気抵抗値や帯電性が減少する。
- 5 抽出分離や相分離がない。
- 6 染色性を極めて向上せしめる事が出来る。
- 7 両共重合成分のある割合のところで相転移を起す事があり、その結果、融点や結晶性が一成分の単独重合体のそれに近い値から、不連続的に

他成分の単独重合体の値に変化する。

続いて以下に実施例を述べる。

実施例 1

- 5 ステレン 0.2 モルと四塩化炭素 60 ml を α, α' -アゾビスイソプロピロニトリル 0.1 g を開始剤として窒素雰囲気中封管して 130°C で 48 時間静置重合した。

反応終了後、この溶液を 600 ml のメタノールに高速回転ミキサー中で加えて再沈殿した。メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥して白色粉末状の重合体を得た。

この重合体は重合収率 4.06%、重合体の性質は極限粘度 0.0454、分子量 2580、融点 $89.5 \sim 94.5^\circ\text{C}$ であつた。

- 15 次に本重合体 5 g を開放ガラス容器に取り、これをオートクレープに入れ、過剰のアミノアを 20°C で加えた。

20°C での圧力は $8 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ であつた。これをかきまぜながら $30 \sim 40^\circ\text{C}$ で 20 時間反応

20 した。

反応終了後未反応の液体アミノアを蒸発して除き、メタノールで数回洗浄後ベンゼン約 50 ml に溶解し、500 ml のメタノールで再沈殿し、メタノールで洗浄しながら濾別、及び減圧乾燥して

- 25 白色粉末状重合体を得た。

此重合体は極限粘度 0.0442、分子量 2460、融点 $86 \sim 92^\circ\text{C}$ であつた。

続いて本重合体 2 g を 30 ml の β -プロピオラクトンと共に窒素置換したガラス製アンブルに封入し、 50°C で 20 時間静置重合した。

反応終了後、アンブルにクロホルムを加えて均一溶液とし、これを 10 倍量のベンゼン中に加えた。

- 35 不溶物はほとんど観察されなかつたが、これを濾過して濾液を $30 \sim 50^\circ\text{C}$ で 80 ml 程度まで減圧下濃縮し、これを 10 倍量のメタノールに高速回転ミキサー中で加えて再沈殿した。

メタノールで洗浄しながら濾別し、減圧乾燥して共重合体粉末を得た。

- 40 共重合体中の β -プロピオラクトン部分のモル百分率 3.69%、極限粘度 0.0439、融点 $88 \sim 94^\circ\text{C}$ 。

本共重合体は融点降下も少なく、相分離を起さず、 β -プロピオラクトンの単独重合体も含まず

かつ、帯電防止性が向上した。

実施例 2

スチレンと四塩化炭素とを図表にかかげたような組成で窒素雰囲気中封管し、130℃で48時間静置重合した。

このクロロホルム溶液を10倍量のメタノールに高速回転ミキサー中で加え、沈殿し、メタノールで洗浄しながら濾別、減圧乾燥して白色粉末状重合体を得た。

本重合体5gを開放ガラス容器に取り、これをオートクレープに入れ、20℃で8~10kg/cm²の圧力を示すように過剰の液体アンモニアを加えた。

これを図表に記したような15~42℃の温度で20時間または48時間、かきまぜなしあるいはかきまぜながら反応した。

反応終了後、未反応の液体アンモニアを蒸発して除去し、重合体をメタノールで数回洗浄した。

これをベンゼン5.0mlに溶解し、グラスフイターを通した後、濾液を5.0mlのメタノールに高速回転ミキサー中で加えて再沈殿した。ベンゼン不溶物はほとんどなかった。

再沈殿物をメタノールで洗浄後、濾別、減圧乾燥して重合体粉末を得た。

本重合体2gを3.0mlのβ-プロピオラクトンと共に窒素雰囲気中ガラスアンプルに封入し、50℃で20時間静置重合した。

反応終了後アンプルを開きクロロホルムを加えて均一溶液とし、10倍量のベンゼンに加えた。

不溶物はほとんど観察されなかったがグラスフイターで濾過し、濾液を減圧下30~50℃で濃縮して約8.0ml程度にした。

これを8.0mlのメタノールに高速回転ミキサー中で加えて再沈殿した。

沈殿物をメタノールで数回洗浄後、濾別、減圧乾燥して粉末状重合体を得た。

これらの反応において、特に加圧分解における攪拌が非常に必要であることがわかった。

得られた共重合体には接合したポリ-β-プロピオラクトン部によるIR吸収スペクトルが観察され、またそのX線粉末回折図によつてポリ-β-プロピオラクトン部の結晶性回折ピータが観察された。

したがって、β-プロピオラクトンの付加割合

が増加するとおそ共重合体の結晶性は向上する。しかし、共重合体の帯電性は顕著に減少する。

融点はβ-プロピオラクトンの付加率がおおよそ32モル%を超えない範囲ではむしろポリスチレンより大きい値を示す。

いずれの共重合体も相分離せず、また二重融点を示さない。

実施例 3

アクリロニトリル1.06g、α、α'-アゾビスイソブチロニトリル0.1g、四塩化炭素3.0ml、ジメチルスルホキシド3.0ml、四塩化炭素6.64gを窒素雰囲気中封管して50℃で50時間静置重合した。

反応終了後、重合体の分散液を高速回転ミキサー中で60.0mlのエタノールに加え、重合体の沈殿を得た。

これをエタノールで洗浄し、濾別、減圧乾燥した。本重合体粉末3gをオートクレープに入れ、液体アンモニアを過剰に加えた後、窒素置換を行ない、15~30℃で40時間かきまぜながら反応した。

反応終了後アンモニアを蒸発除去し、重合体をエタノールで洗浄し、濾別減圧乾燥した。

本重合体2gを4.0mlのε-カプロラクトンと共に窒素雰囲気中ガラス製アンプルに封入し、50℃で10時間静置重合した。

反応終了後アンプルに4.0mlのジメチルスルホキシドを加え、この溶液を4.0mlのクロロホルムに高速回転ミキサー中で加えて共重合体の沈殿を得た。

クロロホルムで洗浄後、濾別、減圧乾燥した。得られた共重合体は1740cm⁻¹近辺に赤外吸収スペクトルの吸収を示し、共重合体であることがわかった。

本共重合体の体積固有電気抵抗値は10⁸Ω/cm程度でありポリアクリロニトリルに比べて顕著な帯電防止性を示した。

本共重合体は酸解しないものであつた。

実施例 4

メチルメタクリレート1.0gを0.3gの高重合度のポリメチルメタクリレート、0.001gのメタクリル酸、0.01gのα、α'-アゾビスイソブチロニトリル、1.0mlの四塩化炭素と共に窒素雰囲気下50℃で80時間静置重合した。

11

本重合体に、100mlのジメチルスルホキシドを加え、1ℓの水に高速回転ミキサー中で加えて沈殿を得た。

これを充分水洗した後濾別し、減圧乾燥した。

本重合体2gをオートクレーブに取り、過剰の液体アンモニアを加えて40〜50℃で20時間かきまぜながら反応した。

反応終了後アンモニアを蒸発して除き、水洗、濾別、減圧乾燥した。

この重合体1.5gに20mlのβ-ブチロラクトンを加え、窒素置換したガラス封管中で40℃で30時間静置重合した。

反応終了後、アンブル内容物を高速回転ミキサー中で水に加えて沈殿を得た。

水で洗浄後、濾別、減圧乾燥した。

共重合体中のβ-ブチロラクトン単位30.2%、融点130℃、本共重合体は $10^{12}\Omega/\text{cm}$ 程度の体積固有抵抗値を示した。

相分離や二重融点は示さなかつた。

実施例 5

図表に示される実施番号2-7の加分解した重合体2gをオートクレーブ中にとり、これに過剰の酸化エチレンを加えて、80℃で20時間かきまぜながら反応した。

反応終了後未反応酸化エチレンを蒸発して除き、25

12

共重合体を20mlのクロロホルムに溶解し、これを高速回転ミキサー中で200mlのメタノールに加えて沈殿を得た。

これをメタノールで洗浄後、濾別、減圧乾燥した。本共重合体は 1050cm^{-1} に接合した酸化エチレン重合体単位の赤外線吸収スペクトルを示し、共重合体であることがわかつた。

本共重合体は融点91〜100℃、体積固有電気抵抗値 2×10^8 、染色性良好であつた。

10 特許請求の範囲

1 ハロゲンラジカルを解離し得るテロゲンを、末端にエチレン的な不飽和結合を有するラジカル重合性の単量体の重合系に加えて、重合体分子鎖の一端又は両端に各一個のハロゲンを有する重合体を合成する第一段階と、上記第一段階において得られた重合体を加分解して第1級、第2級、又は第3級アミノ基を有する重合体とする第二段階と、上記第二段階で得られたアミノ基を有する重合体にβ-ラクトン、ε-カプロラクトン、及
20 酸化エチレンの三種中少くとも一種を附加重合させ、以つてアミノ基の部分においてこれらの重合体を末端にエチレン的な不飽和結合を有する重合体に接合せしめる第三段階とからなる事を特徴とする末端ブロック共重合体の製造方法。

実施 番号	テリメリゼンション			加 中 分 解			末 端 ア ロ ッ ク 反 応				
	スチレン (モル)	反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反応速度 (モル/分)	反応温度 (℃)	反応速度 (モル/分)	反応速度 (モル/分)	反応速度 (モル/分)	反応速度 (モル/分)
2-1	0.200	60	42.0	0.0538	84.5 ~88.0	20	無	—	—	—	0
2-2	0.262	120	19.6	0.0510	87.5 ~86.0	20	有	—	—	—	1.11
2-3	0.322	90	42.3	0.0570	88.0 ~106	48	有	0.0763	104.5 ~115	1.06	2.37
2-4	0.322	90	42.3	0.0570	88.0 ~106	20	無	—	—	—	0
2-5	0.783	60	58.5	0.0368	95.0 ~102	20	有	0.0945	107 ~115	1.03	0.385
2-6	0.783	60	58.5	0.0369	95.0 ~102	20	無	—	—	—	0
2-7	1.15	30	63.4	0.131	102 ~109	20	有	0.0495	81 ~91	0.728	5.15